

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-140004
(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.CI. C08L 77/00
C08K 3/16
C08K 3/24
C08K 5/098
H01B 1/12
H01C 7/02
//(C08L 77/00
C08L 23:00
C08L 71:02
C08L 61:06)

(21)Application number : 08-292539 (71)Applicant : DAICEL HUELS LTD
(22)Date of filing : 05.11.1996 (72)Inventor : MATSUI HIDEKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR POLYMER TEMPERATURE SENSING ELEMENT AND POLYMER TEMPERATURE SENSING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer temperature sensing element having improved temperature dependence and long term stability, without change by moisture absorption and further having high sensitivity and reliability.

SOLUTION: This resin composition for a polymer temperature sensing element comprises a polyamide resin (e.g. polyamide 11 or polyamide 12 alone, or a copolymer thereof) and an olefinic resin (e.g. a modified olefinic resin modified by an epoxy group, a carboxyl group, acid anhydride group, etc.). The proportion of the olefinic resin based on 100 pts.wt. polyamide resin is about 0.1–60 pts.wt. The resin composition can further include about 0.01–10 pts.wt. conductivity-imparting agent (e.g. the conductivity imparting agent constituted of a polyalkylene oxide and a metal salt) based on 100 pts.wt. polyamide resin. Further, the resin composition can include about 0.1–40 pts.wt. phenol resin based on 100 pts.wt. polyamide resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.03.2005
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-06672
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 14.04.2005
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-140004

(43)公開日 平成10年(1998)5月26日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 77/00
C 0 8 K 3/16
3/24
5/098
H 0 1 B 1/12

識別記号

F I
C 0 8 L 77/00
C 0 8 K 3/16
3/24
5/098

H 0 1 B 1/12

A

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-292539

(71)出願人 000108982

ダイセル・ヒュルス株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(22)出願日 平成8年(1996)11月5日

(72)発明者 松井 秀樹

兵庫県姫路市余部区上余部500

(74)代理人 弁理士 鍛田 充生

(54)【発明の名称】 高分子感温体用樹脂組成物および高分子感温体

(57)【要約】

【課題】 溫度依存性、長期安定性を改善し、吸湿による変化が少なく、高感度で信頼性の高い高分子感温体を得る。

【解決手段】 高分子感温体用樹脂組成物は、ポリアミド樹脂(ポリアミド11又はポリアミド12の単独又は共重合体など)とオレフィン系樹脂(エポキシ基、カルボキシル基および酸無水物基などで変性された変性オレフィン系樹脂など)とで構成されている。オレフィン系樹脂の割合は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.1~60重量部程度である。樹脂組成物は、さらに、ポリアミド樹脂100重量部に対して、導電性付与剤(ポリアルキレンオキサイドと金属塩とで構成された導電性付与剤など)0.01~10重量部程度を含んでいてもよい。前記樹脂組成物は、さらに、ポリアミド樹脂100重量部に対してフェノール樹脂0.1~40重量部程度を含んでいてもよい。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド樹脂とオレフィン系樹脂とで構成されている高分子感温体用樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアミド樹脂のアミド基の濃度が炭素原子100個当たり平均2~14個である請求項1記載の高分子感温体用樹脂組成物。

【請求項3】 オレフィン系樹脂が少なくとも変性オレフィン系樹脂で構成されている請求項1記載の高分子感温体用樹脂組成物。

【請求項4】 オレフィン系樹脂の割合が、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.1~60重量部である請求項1記載の高分子感温体用樹脂組成物。

【請求項5】 ポリアミド11又はポリアミド12の単独又は共重合体100重量部に対して、エポキシ基、カルボキシリ基および酸無水物基から選択された少なくとも一種の官能基が導入された変性オレフィン系樹脂1~50重量部で構成されている請求項1記載の高分子感温体用樹脂組成物。

【請求項6】 さらに導電性付与剤を含む請求項1記載の高分子感温体用樹脂組成物。

【請求項7】 導電性付与剤が、ポリアルキレンオキサイドユニットを含有する化合物と金属塩との混合物又は錯体である請求項6記載の高分子感温体用樹脂組成物。

【請求項8】 導電性付与剤の割合が、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.01~10重量部である請求項6記載の高分子感温体用樹脂組成物。

【請求項9】 さらにフェノール樹脂を含有する請求項1又は6記載の高分子感温体用樹脂組成物。

【請求項10】 フェノール樹脂の割合が、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.1~40重量部である請求項9記載の高分子感温体用樹脂組成物。

【請求項11】 ポリアミド樹脂とオレフィン系樹脂とで構成されている高分子感温体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気毛布、電気カーペットなどの面状発熱体の温度制御のための温度検知に使用される高分子感温体などとして有用な高分子感温体および高分子感温体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電気カーペットなどの面状暖房器具の感温性素子として、電気的特性が温度依存性を有する高分子材料が使用されている。この高分子感温体用高分子材料では、誘電率、直流抵抗、インピーダンスなどの特性が温度により変化することを利用して温度制御回路を作動させている。このような高分子感温材料に要求される特性としては、(1)高分子の電気特性が高い温度依存性を示すこと、(2)高分子の電気特性が経時に変化しないこと、(3)吸湿性が低いか、又は吸湿しても電気特性の変化が小さいこと、(4)耐屈曲性などの機械的特性に

優れていることなどが挙げられる。ポリアミド樹脂は、上記の電気特性の温度依存性が大きく、機械的特性、成形性も優れているため感熱材料に適している。特に吸湿性の少ないナイロン11、ナイロン12の樹脂組成物が好適である。

【0003】 電気特性の温度依存性を改善するため、特開昭48-6648号公報、特開昭48-99691号公報、特開昭61-2303号公報には、ポリアミド樹脂にフェノール性化合物を配合することが開示されている。このような樹脂組成物では、電気特性の改善効果が認められるものの長期間に亘り使用すると、添加したフェノール性化合物の分解、揮発による電気特性の経時変化を生じる。また、フェノール性化合物だけではインピーダンスの温度依存性を改善するのに十分でない。特開昭52-27594号公報、特開昭58-215449号公報、特開昭60-106101号公報には、ポリアミド樹脂に導電性付与剤として金属塩を配合することが開示されている。この樹脂組成物は、初期のインピーダンスの温度依存性が比較的良好であっても、ポリアミド樹脂に対する塩類の相溶性が小さいため感度がばらつくだけでなく、感熱体として使用する際に印加される電流の直流成分による分極現象が生じ、電気特性が変化する。

【0004】 一方、特開平6-5175号公報、特開平6-124805号公報には、導電性付与剤として過塩素酸リチウムをポリエチレンオキサイドに溶解した高分子錯体系の導電性付与剤を用いることが開示されている。このような導電性付与剤を用いると、フェノール性化合物や金属塩のみを使用して場合に比較して、インピーダンスの温度依存性が大きく、長期のインピーダンスの経時変化も比較的小ない。しかし、ポリアルキレンオキサイドあるいはポリアルキレンオキサイドユニットを含有する誘導体のオリゴマー又はポリマーと金属塩とで構成された導電性付与剤は、吸湿性が高いため、高温雰囲気と乾燥雰囲気では、感温体の示す温度が大きく変動する。このように、高分子感温体に要求されるすべての特性を満足する高分子材料は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、優れた初期サーミスター特性（インピーダンス特性）を有するとともに、電気特性が長期間に亘り安定な高分子感温体用樹脂組成物および高分子感温体を提供することにある。本発明の他の目的は、吸湿による変化が少なく、高感度で信頼性の高い高分子感温体用樹脂組成物および高分子感温体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するため銳意検討した結果、オレフィン系樹脂（特にナイロンとの相溶性を向上させるための変性オレフィン系樹脂）をポリアミド樹脂にコンパウンド化した

(3)

3

樹脂組成物（ポリマーAロイ）を用いると、初期サミスター特性、電気特性の長期安定性を損なうことなく、吸湿および乾燥によるインピーダンスの変動と温度ばらつきが少ないことを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明の高分子感温体用脂組成物（ポリマーAロイ）は、ポリアミド樹脂とオレフィン系樹脂とで構成されている。この高分子感温体用樹脂組成物において、ポリアミド樹脂のアミド基の濃度は、炭素原子100個当たり平均2～14個程度であってもよい。オレフィン系樹脂は少なくとも変性オレフィン系樹脂で構成でき、オレフィン系樹脂の割合は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.1～60重量部程度である。前記高分子感温体用樹脂組成物には、ポリアミド11又はポリアミド12の単独又は共重合体100重量部に対して、エポキシ基、カルボキシル基および酸無水物基から選択された少なくとも一種の官能基が導入された変性オレフィン系樹脂1～50重量部で構成された樹脂組成物も含まれる。前記樹脂組成物は、さらに導電性付与剤を含んでいてもよい。導電性付与剤として、ポリアルキレンオキサイドユニットを含有する化合物〔ポリアルキレンオキサイド又はポリアルキレンオキサイドユニットを含有する誘導体（オリゴマー又はポリマー）〕と金属塩とで構成された導電性付与剤（混合物又は錯体）を用いると、吸湿、乾燥時の特性変化を抑制しつつ、温度依存性および長期安定性を改善でき極めて有効である。導電性付与剤の割合は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.01～10重量部程度である。前記樹脂組成物は、さらにフェノール樹脂を含有していてもよい。フェノール樹脂の含有量は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.1～40重量部程度である。本発明の高分子感温体は、前記樹脂組成物、すなわちポリアミド樹脂とオレフィン系樹脂とで構成されている。なお、本明細書においてオレフィン系樹脂とは、未変性オレフィン系樹脂および変性オレフィン系樹脂に限らず、脂肪族不飽和炭化水素系单量体を用いた樹脂（例えば、ジエン系樹脂）やエラストマーも含む意味で用いる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の高分子感温体は、ポリアミド樹脂およびオレフィン系樹脂とで構成されており、必要により導電性付与剤、フェノール樹脂などの添加剤などを含んでいてもよい。以下に、これらの成分について説明する。

【0009】〔ポリアミド樹脂〕本発明の高分子感温体用樹脂組成物に使用可能なポリアミド樹脂の種類は特に制限されず、例えば、脂肪族ポリアミド（ポリアミド6、ポリアミド9、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド4-6、ポリアミド4-10、ポリアミド6-6、ポリアミド6-10、ポリアミド6-11、ポリアミド6-12、ポリアミド11-12、これらのポリアミド原料を共重合させたコポリアミドなど）の他、芳

(3)

4

香族ポリアミド（例えば、メタキシリレンジアミンとアジピン酸との反応により生成するポリアミドMXD-6、テレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンとの反応により生成する非晶性芳香族ポリアミドなど）、変性ポリアミド樹脂（ダイマー酸又は水添ダイマー酸を酸成分とするポリアミド、N-アルコキシメチル化ポリアミド、N-アルキル置換ポリアミドなど）、ポリアミドエラストマー（変性ポリオレフィンをグラフト共重合させた耐衝撃性ポリアミド、ポリエーテルをソフトセグメントとするポリエーテルアミドなど）、ポリエーテルエステルアミドなどが挙げられる。これらのポリアミド樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましいポリアミド樹脂は、脂肪族ポリアミド樹脂、特に吸水性が小さく、電気的特性に優れる脂肪族ポリアミド樹脂である。このようなポリアミド樹脂には、長鎖脂肪族炭化水素基（例えば、C₁₀-36脂肪族炭化水素基、好ましくはC₁₁-36脂肪族炭化水素基）を有するポリアミド樹脂、中でも炭素原子100個当たりアミド基（-CONH-）の濃度が平均14個以下（例えば、平均2～14個程度、好ましくは平均2～10個程度）のポリアミド樹脂が含まれる。好ましくはポリアミド樹脂の具体例としては、例えば、ポリアミド6-10、ポリアミド6-11、ポリアミド6-12、ポリウンデカンアミド（ポリアミド11）、ポリドデカンアミド（ポリアミド12）、ポリアミド11-12、N-アルキル置換ポリアミド、ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミド、ダイマー酸及び/又は水添ダイマー酸含有ポリアミドなどのポリアミドおよびその共重合体が例示できる。特に、ポリアミド樹脂は、ポリアミド11又はポリアミド12の単独又は共重合体（ポリアミド11又はポリアミド12の構成単位）を含んでいるのが好ましい。

【0010】これらのポリアミド樹脂の数平均分子量は、例えば、5000以上（例えば、0.7×10⁴～100×10⁴程度）、好ましくは1×10⁴以上（例えば、2×10⁴～50×10⁴程度）である。ポリアミド樹脂の融点は、例えば、150～250℃程度である。

【0011】これらのポリアミド樹脂は、慣用の方法、例えば、ラクタムの開環重合、アミノカルボン酸の縮合重合、ジカルボンサン成分とジアミン成分との縮合重合、これらの方法を組み合わせた共重合方法などの方法で製造することができる。

【0012】〔オレフィン系樹脂〕本発明の高分子感温体は、ポリアミド樹脂とオレフィン系樹脂とで構成され、ポリマーAロイを形成しているようである。オレフィン系樹脂はポリアミド樹脂とポリマーAロイを形成可能である限り、未変性オレフィン系樹脂、変性オレフィン系樹脂のいずれであってもよい。オレフィン系樹脂の構造には特に制限はなく、成形材料として使用される種

(4)

5

々のオレフィン系樹脂が使用できる。オレフィン系樹脂としては、例えば、ポリオレフィン（エチレン、プロピレン、メチルベンテンー1、ブテンなどのオレフィンの単独又は共重合体、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルベンテンー1、ポリブテンなどや、これら共重合体）、オレフィンと共重合性モノマー（アクリレートやビニルモノマーなど）との共重合体（アイオノマー、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体など）、ポリオレフィン系ゴム又はエラストマー（エチレン-プロピレンゴム（EPDM）、エチレン-ブタジエン-スチレン系ブロック共重合体ゴムなど）、塩素化ポリオレフィン（塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなど）、ジエン系樹脂（ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR樹脂）、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）など）、エラストマー（アクリルゴム、ニトリルゴムなど）などが例示できる。未変性オレフィン系樹脂を用いる場合、ポリアミド樹脂との相溶性を高めるため相溶化剤（例えば、オキサゾリン化合物など）を併用してもよい。

【0013】ポリアミド樹脂との相溶性の観点から、オレフィン系樹脂は少なくとも変性オレフィン系樹脂で構成されているのが好ましい。変性オレフィン系樹脂に導入される官能基としては、種々の官能基、特に、エポキシ基（又はグリシジル基）、カルボキシル基、酸無水物基などが含まれる。これらの官能基は単独で又は二種以上組み合わせて導入してもよい。より詳細には、グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ含有モノマーにより変性されたエポキシ変性オレフィン系樹脂（例えば、グリシジル（メタ）アクリレート変性ポリエチレンなど）、（メタ）アクリル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有モノマーにより変性されたカルボキシル基変性オレフィン系樹脂（例えば、（メタ）アクリル酸変性ポリエチレン、（メタ）アクリル酸変性ポリプロピレン、マレイン酸変性ポリプロピレン、カルボキシル基変性ニトリルゴムなど）、無水マレイン酸などの酸無水物基含有モノマーにより変性された酸無水物基変性オレフィン系樹脂（例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性EPDM、無水マレイン酸変性スチレン-ブタジエン共重合体、無水マレイン酸変性水添スチレン-ブタジエン共重合体など）などが含まれる。変性オレフィン系樹脂のうちエポキシ変性オレフィン系樹脂は、例えば、住友化学（株）から商品名「ボンドファースト」、日本石油（株）から商品名「レクスピール」などとして入手でき、酸無水物基変性オレフィン系樹脂およびカルボキシル基変性オレフィン系樹脂は、例えば、住友化学（株）から商品名「ボンダイン」として、日本石油

50

6

（株）から商品名「N-ポリマー」として、エクソン（株）から商品名「エクセラー」として、三井石油化学（株）から商品名「タフマー」として、三洋化成（株）から商品名「ユーメックス」、シェル化学（株）から商品名「クレイトンG」、旭化成（株）から商品名「タフテック」、日本油脂（株）から商品名「モデュパー」などとして入手できる。

【0014】なお、ポリアミド樹脂に対して非相溶のオレフィン系樹脂を用いる場合、これらの変性オレフィン系樹脂は、未変性オレフィン系樹脂とポリアミド樹脂との相溶化剤として使用することもでき、未変性オレフィン系樹脂と変性オレフィン系樹脂との割合は、広い範囲、例えば、前者／後者=5/95~95/5（重量比）、好ましくは10/90~90/10（重量比）程度の範囲から選択できる。

【0015】オレフィン系樹脂の割合は、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.1重量部~60重量部（例えば、0.5~50重量部）、好ましくは1~50重量部（例えば、5~50重量部）、さらに好ましくは1重量部~40重量部（例えば、5~40重量部）程度である。オレフィン系樹脂の割合が多過ぎる場合には、オレフィン系樹脂とポリアミド樹脂のドメインが大きく分離し、初期のインピーダンス特性を低下させたり、電気的特性の長期安定性が損なわれやすい。また、面状発熱体に使用される高分子感温体は過熱時の温度ヒューズとしての機能を求めるため、オレフィン系樹脂の量が多過ぎると、温度ヒューズとして機能させるための適正な融点範囲よりも融点が低下し好ましくない。一方、オレフィン系樹脂の割合が少な過ぎる場合には、吸水に伴う特性の変動を抑制することが困難である。

【0016】【導電性付与剤】本発明の樹脂組成物には、導電性を付与するための添加剤（導電性付与剤）を添加してもよい。導電性付与剤の種類は特に制限されず慣用の導電性付与剤、例えば、金属塩類、ポリアルキレンオキサイドユニットを含有する化合物／金属塩錯体などが使用できる。金属塩としては、導電性を付与できる種々の塩類が使用でき、例えば、銅塩（酢酸銅、サリチル酸銅、安息香酸銅、硫酸銅、ヨウ化銅など）、ヨウ化金属（ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムなどのヨウ化アルカリ金属、ヨウ化カルシウムなどのヨウ化アルカリ土類金属、前記ヨウ化銅、ヨウ化亜鉛など）、ハロゲン化金属（塩化第1錫、塩化第2錫、塩化第2鉄など）、過塩素酸塩（過塩素酸リチウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウムなどの過塩素酸アルカリ金属など）などが例示できる。

【0017】前記ポリアルキレンオキサイドユニットを含有する化合物には、ポリアルキレンオキサイドだけでなく、ポリアルキレンオキサイドユニットを含有する誘導体（オリゴマー、ポリマー）も含まれ（以下、これらを単にポリアルキレンオキサイドという場合がある）、

(5)

7

これらのポリアルキレンオキサイドと金属塩とで構成された導電性付与剤は、インピーダンスの温度依存性（感度）が大きく、長期安定性も高い。ポリアルキレンオキサイドとしては、C₂₋₅アルキレンオキサイドの単独重合体又は共重合体、例えば、ポリエチレンオキサイド（ポリオキシエチレングリコール）、ポリプロピレンオキサイド（ポリオキシプロピレングリコール）、ポリブチレンオキサイド（ポリオキシブチレングリコール）、ポリテトラメチレングリコール（ポリオキシテトラメチレングリコール）、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体などが含まれる。ポリアルキレンオキサイドユニットを含有する誘導体（オリゴマー、ポリマー）としては、活性水素原子を有する化合物【多価アルコール（グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、フェノール類（フェノールやアルキルフェノールなど）など】にアルキレンオキサイドが付加した付加体、前記アルキレンオキサイド又はポリアルキレンオキサイドを用いて得られるポリアルキレンオキサイドユニットを有するポリマー（例えば、ジオール成分としてポリアルキレングリコールを用いたポリウレタンやポリエステル、ポリオキシアルキレンジアミンなどを用いたポリアミド、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートの単独又は共重合体、ポリアルキレンオキサイドがグラフト重合したポリオレフィンなど）などが含まれる。ポリアルキレンオキサイドユニットは、少なくともポリオキシエチレンユニットを含むのが好ましい。

【0018】より具体的には、ポリアルキレングリコール類と金属塩（過塩素酸リチウムなど）との混合物又は錯体（又は高分子電解質）、ポリアルキレンオキサイドユニットを有するノニオン系界面活性剤と金属塩との混合物又は錯体、ポリアルキレンオキサイドユニットを有するポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリオレフィン）と金属塩との混合物又は錯体などが挙げられる。ポリアルキレンオキサイドユニットを有する化合物に対する金属塩の使用量は、ポリアルキレンオキサイドユニット100重量部に対して0.1～100重量部、好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは5～50重量部程度である。

【0019】これらの導電性付与剤の使用量は、例えば、ポリアミド樹脂100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、さらに好ましくは0.1～2.5重量部（例えば、0.5～2.5重量部）程度である。

【0020】〔フェノール樹脂〕高分子感温体の電気的特性を改善するためには、ポリアミド樹脂とオレフィン系樹脂と、必要により導電性付与剤とを含む樹脂組成物に、フェノール樹脂を添加してもよい。特に、オレフィン系樹脂とポリアミド樹脂とのポリマーアロイを高分子

(5)

8

感温体の基材として用い、さらに導電性付与剤として、金属塩類や、ポリアルキレンオキサイド又はポリアルキレンオキサイドユニットを含有する誘導体（オリゴマー、ポリマー）と金属塩との混合物又は錯体とを用いた場合、フェノール樹脂を配合すると、さらにインピーダンスの温度依存性を改善できるとともに、インピーダンスの経時変化も防止できる。

【0021】フェノール樹脂の種類は特に制限されず、例えば、フェノール類〔フェノール、p-又はm-クレゾール、3,5-キシレノール、p-アルキルフェノール（例えば、ノニルフェノール）など〕、オキシ安息香酸〔p-オキシ安息香酸アルキルエステルなど〕とホルムアルデヒドとの反応により生成するノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂や、シクロアルケン類、ジシクロベンタジエン類とフェノール類との反応により生成する脂環式骨格を含有するフェノール樹脂などが例示できる。

【0022】フェノール樹脂の添加量は、電気的特性の温度依存性、耐湿性などを損なわない広い範囲で選択でき、例えば、ポリアミド樹脂100部に対して、0.1重量部～40重量部、好ましくは0.5重量部～30重量部、さらに好ましくは1～20重量部程度である。フェノール樹脂の使用量が多過ぎると、インピーダンスの温度依存特性の直線性が損なわれたり、長期のインピーダンスの安定性が損なわれる。

【0023】〔その他の添加剤〕本発明の高分子感温体用樹脂組成物や高分子感温体は、安定剤、例えば、耐熱性、耐候性を改善するための酸化防止剤や紫外線吸収剤、耐熱安定剤（フェノール系、イオウ系、アミン系、リン系化合物など）などを含有していてもよい。安定剤は数種類を併用してもよい。さらに、前記樹脂組成物や高分子感温体は、難燃剤、帶電防止剤、可塑剤、着色剤などを含んでいてもよい。

【0024】〔製造方法〕本発明の高分子感温体用樹脂組成物や高分子感温体は、前記ポリアミド樹脂、オレフィン系樹脂、必要に応じて導電性付与剤やフェノール樹脂を溶融混練することにより得ることができる。高分子感温体は、通常、前記樹脂組成物をフィルム又はシート状などの所定形状に成形して使用できる。高分子感温体は、前記ポリアミド樹脂とオレフィン系樹脂とが複合化したポリマーアロイを形成しているようであり、高分子感温体に電極を取付け、通電することにより、電気的特性の温度依存性を利用して温度を検知することができる。

【0025】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

導電性付与剤の調製

導電性付与剤N.O. 1

(6)

9

チオシアン酸ナトリウム 1.8 重量部、ビスフェノールA のエチレンオキサイド付加物（三洋化成（株）製：商品名ニュー・ポールB P E 1 8 0）1.6 2 重量部を容器に入れ、ホモミキサーを用い回転数約2 5 0 0 r p mで溶液が完全に透明になるまで約1時間攪拌し、チオシアン酸ナトリウムがポリエチレングリコールに溶解した導電性付与剤（N a S C N／ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物）を調製した。

【0026】導電性付与剤No. 2

攪拌機、冷却管、窒素導入管を備えた反応器（容積2 L）に、イソホロンジイソシアネート 1 2 2 g、ジブチルスズジラウレート（D B T D L）0. 5 gを入れ、攪拌しながら 6 0 ℃に加温した。次いで、ポリプロピレングリコール（分子量2 0 0 0）5 4 9 g、ポリエチレングリコール（分子量6 0 0）3 2 9 gの混合物を約3時間で滴下し、さらに7 0 ℃に昇温し4時間熟成し、遊離のイソシアネート含有率0. 2 %となるまで反応させ、ポリアルキレンオキサイドユニット含有ポリウレタンを調製した。このポリアルキレンオキサイドユニット含有ポリウレタン 8 3. 5 重量部、ヨウ化リチウム 1 6. 5 重量部を容器に入れ、ホモミキサーを用い約2 5 0 0 r p mで溶液が完全に透明になるまで約1時間攪拌し、ヨウ化リチウムを基材のポリウレタンに溶解させた導電性付与剤（L i I／ポリアルキレンオキサイドユニット含有ポリウレタン）を調製した。

【0027】導電性付与剤No. 3

ポリアルキレンオキサイドグラフトポリエチレン（住友化学（株）製：商品名スミエード3 0 0 G）8 6. 9 重量部を容器に入れ、8 0 ℃で加熱し溶融させた。ついで過塩素酸リチウム 1 3. 1 重量部を加え静かに混合し十分に分散させた後、ホモミキサーを用い約2 5 0 0 r p mで、完全に透明になるまで約3時間十分攪拌混合し、導電性付与剤（L i C 1 O 4 /スミエード3 0 0 G）を調製した。生成物は室温ではワックス状の固体であった。

【0028】導電性付与剤 No. 4

ポリアルキレングリコール（日本油脂（株）製：商品名ユニループ8 0 D E - 4 0 E、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド共重合体）8 6. 9 重量部を容器に入れ、8 0 ℃で加熱し溶融させた。ついで、

10

ヨウ化ナトリウム 1 3. 1 重量部を加え攪拌混合した後、ホモミキサーを用い約2 5 0 0 r p mで約3時間完全に透明になるまで高速攪拌し導電性付与剤（N a I／ポリアルキレングリコール）を調製した。生成物は室温で粘稠な液体であった。

【0029】実施例1～5および比較例1～2

下記ポリアミド樹脂、上記導電性付与剤N o. 1～N o. 4、下記変性オレフィン系樹脂および添加剤〔変性フェノール樹脂（フェノール化ジシクロペニタジエン、日本石油（株）製、日石特殊フェノール樹脂D P P タイプ）、酸化防止剤、耐熱安定剤〕を表1に示す割合（重量部）で配合し、押出機により2 1 0 ℃で溶融混練し、ペレタイザーによりペレット化した。

〔ポリアミド樹脂〕

ポリアミド樹脂A：ナイロン1 2（ダイセル・ヒュルス（株）製、商品名ダイアミド L 1 9 0 1）

ポリアミド樹脂B：ナイロン1 2エラストマー（ダイセル・ヒュルス（株）製、商品名ダイアミド P A E X 4 4 4 2）

20 ポリアミド樹脂C：水添ダイマー酸変性ナイロン1 2（ダイセル・ヒュルス（株）製、商品名ダイアミド Z 7 3 7 9）

〔変性オレフィン系樹脂〕

変性オレフィン系樹脂A：無水マレイン酸変性ポリエチレン-ポリプロピレン共重合体（エクソン社製、エクセラーVA 1 8 0 1）

変性オレフィン系樹脂B：グリシジルメタクリレート変性ポリエチレン（住友化学工業（株）製、ボンドファーストE）

30 変性オレフィン系樹脂C：無水マレイン酸変性ポリエチレン（日本石油（株）製、NホリマーA 1 6 0 0）

変性オレフィン系樹脂D：無水マレイン酸変性エチレン-ブテン共重合体（三井石油化学（株）製、タフマーM P 0 6 1 0）

変性オレフィン系樹脂E：無水マレイン酸変性エチルアクリレート-エチレン共重合体（住友化学工業（株）製、ポンダインAX 8 3 9 0）

【0030】

【表1】

40

(7)

11

12

表 1

配合成分	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
導電性付与剤No.1	1. 0						
導電性付与剤No.2		2. 0					
導電性付与剤No.3			1. 0			1. 0	
導電性付与剤No.4				1. 0	1. 0		1. 0
ポリアミド樹脂A	20	20	20	20	20	20	20
ポリアミド樹脂B	20	20	20	20	20	20	20
ポリアミド樹脂C	60	60	60	60	60	60	60
変性オレフィン系樹脂A	30						
変性オレフィン系樹脂B		15					
変性オレフィン系樹脂C			20				
変性オレフィン系樹脂D				40			
変性オレフィン系樹脂E					10		
変性齐聚物樹脂					10		
酸化防止剤	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
耐熱安定剤	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
吸水率 (重量%)	乾燥	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.03
	吸湿	1.02	0.99	1.20	1.03	1.08	1.80
							2.20

【温度依存性】得られたペレットを210℃で厚さ約0.5mmのフィルムに加工し、スズ電極を着装し、各温度(30～120℃)におけるインピーダンスをLCRメーター(横河ヒューレットパッカード製)で測定した。実施例1～5の評価結果を図1～3に示す。

【0031】【温度依存性】変性オレフィン系樹脂を配合した実施例3および実施例4のフィルムと、変性オレフィン系樹脂を配合していない比較例1および比較例2について、100℃で2時間、オープン中で乾燥した場合と、60℃で20時間、恒温恒湿器で調湿した場合について、上記と同様の測定法で各温度におけるインピーダンスを測定した。結果を図4および図5に示す。なお、試料の吸水率を表1に示す。

【0032】【長期安定性】実施例3および比較例1のフィルムについて、80℃のオープン中で長期間放置し、インピーダンス(測定温度30℃)の経時的变化を測定した。結果を図6に示す。

【0033】上記結果から明らかなように、本発明の感温体用樹脂組成物は変性オレフィン系樹脂を配合することにより、導電性付与剤の特性を損なうことなく、体積固有インピーダンスの大きな変化を示し、温度変化に対して高い検出感度が得られた。また、吸湿時と乾燥時のインピーダンスの変化が少なく、吸水率も小さく、幅広い温度条件下においても検出温度のばらつきが少ない。さらに、80℃における高温長期の試験においてもインピーダンスの変化が少なく、長期に亘り安定した温度検出特性を示す。

【0034】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物および高分子感温体は、ポリアミド樹脂とオレフィン系樹脂とで構成されているため、インピーダンスの温度依存性が高く、高温度であっても長期間に亘り安定した電気的特性を示す。また、吸湿による電気的特性の変動が少ない。そのため、吸水によるインピーダンスの変動が大きな導電性付与剤(ポリアルキレンオキサイド誘導体と金属塩とで構成された導電性付与剤など)を用いても、高分子感温体用樹脂組成物の特性を改善でき、高感度で信頼性が高い。また、本発明の高分子感温体用樹脂組成物および高分子感温体は、適当な融点を有し、温度ヒューズとしての機能も備えており、感熱線に要求される機械的特性も高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～2の高分子感温体における初期インピーダンスの温度依存性の測定結果を示すグラフである。

【図2】実施例3～4の高分子感温体における初期インピーダンスの温度依存性の測定結果を示すグラフである。

【図3】実施例5の高分子感温体における初期インピーダンスの温度依存性の測定結果を示すグラフである。

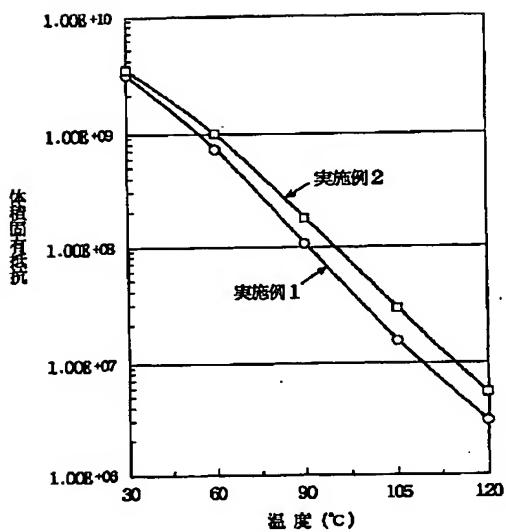
【図4】実施例3および比較例1の高分子感温体における吸湿依存性の測定結果を示すグラフである。

【図5】実施例4および比較例2の高分子感温体における吸湿依存性の測定結果を示すグラフである。

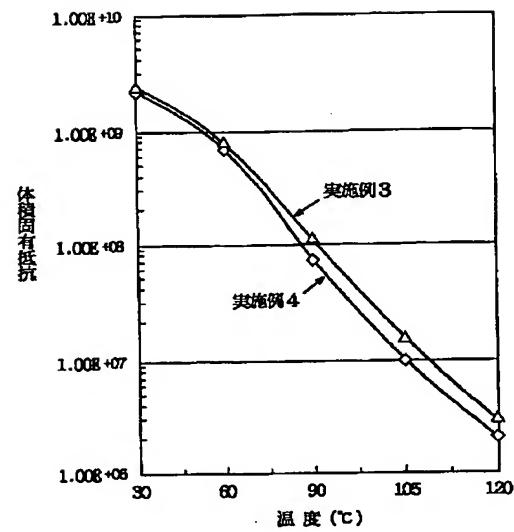
【図6】実施例3および比較例1の高分子感温体におけるインピーダンスの経時的变化の測定結果を示すグラフである。

(8)

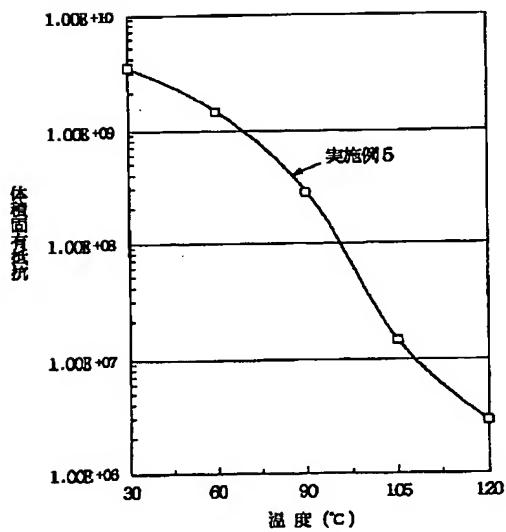
【図 1】



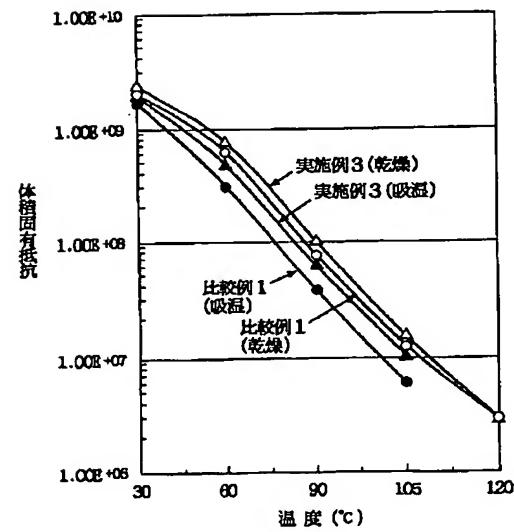
【図 2】



【図 3】

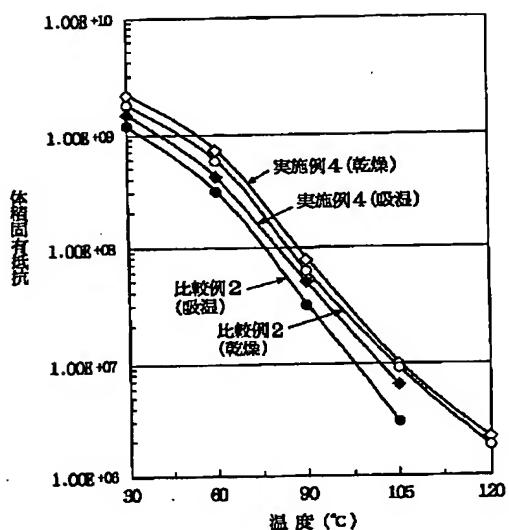


【図 4】

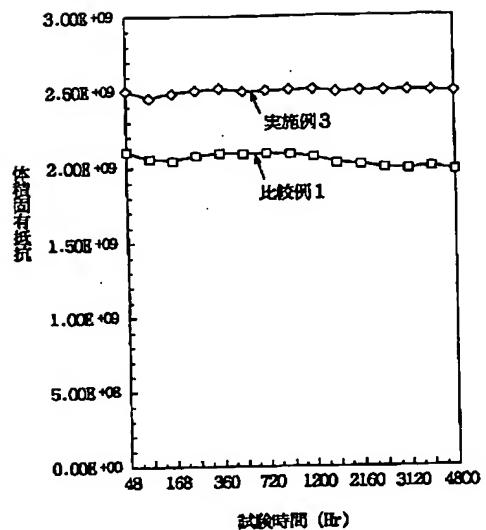


(9)

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6

識別記号

F I

H 0 1 C 7/02

H 0 1 C 7/02

//(C 0 8 L 77/00

23:00

71:02

61:06)